

**(1) Japanese Patent Application Laid-Open No. 10-256211 (1998)**

**“CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATE”**

The following is English translation of [Abstract] from the above-identified  
5 document relevant to the present application.

**[Abstract]**

**[PROBLEMS TO BE SOLVED]** To provide a cleaning method for semiconductor  
substrate capable of removing particles and contamination by metal and molecular  
10 organic substances on the semiconductor substrate in a short cleaning time.

**[SOLUTION]** The cleaning method for semiconductor substrate according to the  
present invention comprises a process for cleaning a silicon substrate with ozonized  
water for about 15 seconds and a process for cleaning the treated silicon substrate  
with dilute hydrofluoric acid for about 20 seconds. Therefore, particles and  
15 contamination by metal and molecular organic substances on the semiconductor  
substrate can be removed in a short cleaning time.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-256211

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

3 4 1

F I

H 0 1 L 21/304

3 4 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-55697

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月11日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 逢坂 勉

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(72) 発明者 岡本 彰

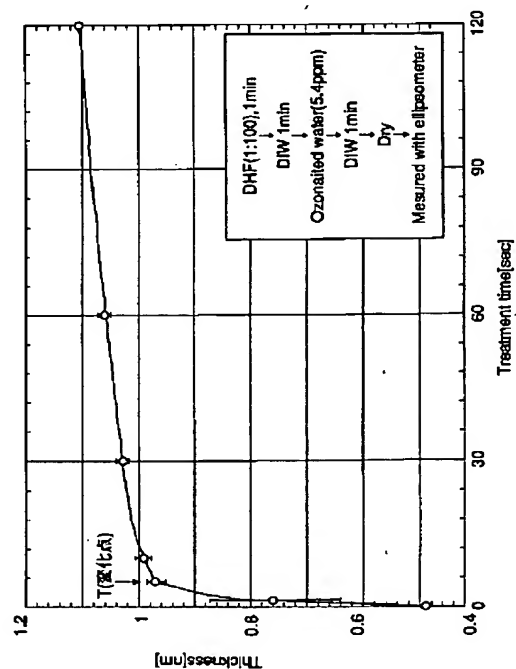
東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 短い洗浄時間で半導体基板上のパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できる半導体基板の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る半導体基板の洗浄方法は、シリコン基板をオゾン水によって15秒程度の処理時間で洗浄処理する工程と、このシリコン基板を希フッ酸によって20秒程度の処理時間で洗浄処理する工程と、を具備することを特徴とする。従って、短い洗浄時間で半導体基板上のパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板をオゾン水による酸化膜の成長速度の変化点に対応する時間程度の処理時間でオゾン水洗浄処理をする工程と、

この半導体基板を、該オゾン水によって成長した酸化膜のみを除去する処理時間で希フッ酸によって洗浄処理する工程と、

を具備することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】 上記オゾン水洗浄の処理時間が15秒程度又は15秒以下であることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】 上記希フッ酸による洗浄の処理時間が20秒程度又は20秒以下であることを特徴とする請求項1記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】 半導体基板をオゾン水によって15秒程度又は15秒以下の処理時間で洗浄処理する工程と、

この半導体基板を希フッ酸によって20秒程度又は20秒以下の処理時間で洗浄処理する工程と、

を具備することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項5】 上記オゾン水による洗浄処理工程と上記希フッ酸による洗浄処理工程とを交互に複数回行うことを特徴とする請求項1又は4記載の半導体基板の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造工程における半導体基板の洗浄方法に関する。特に、短い洗浄時間で半導体基板上のパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できる半導体基板の洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン半導体デバイスの微細化と高集積化に伴い、製造プロセスで半導体基板に付着するパーティクル（微小粒子）、半導体基板の金属汚染や分子状有機汚染などがデバイスの歩留まりや特性に与える影響が増大している。

【0003】具体的には、例えばパーティクルが製造プロセスで半導体基板に付着すると、酸化膜の耐圧不良や配線ショート・接続を引き起こすことがある。また、半導体基板が金属によって汚染されると、酸化膜の耐圧不良や接合リークを引き起こすことがある。

【0004】したがって、上述したパーティクル、金属汚染や分子状有機汚染などが生じないようにする必要がある。特に、LSIのほとんどの製造プロセスにおいてパーティクル、金属汚染や分子状有機汚染などの発生源を伴うため、デバイスの歩留まりやその特性を向上させるには、全製造プロセスにわたり基板表面を清浄に保たなければならない。

【0005】従来の洗浄方法としては、アンモニアと過酸化水素と水とを混合した洗浄液で半導体基板を約10

分洗浄する方法、塩酸と過酸化水素と水とを混合した洗浄液で半導体基板を約10分洗浄する方法、これらの洗浄液で洗浄した後に純水で約10分洗浄する方法などを一般に用いている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述した半導体基板の洗浄方法では、1種類の洗浄液による洗浄処理が10分程度と長いので、特に多種の洗浄液を用いる場合はそれに伴い洗浄処理時間が非常に長くなってしまふ。このように処理時間が長いと、結局、洗浄液の使用量も多くなるため、洗浄コストが高くなってしまふ。従って、このように長い洗浄時間を短くすることが要求されていた。

【0007】この発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、短い洗浄時間で半導体基板上のパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できる半導体基板の洗浄方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明に係る半導体基板の洗浄方法は、上記課題を解決するため、半導体基板をオゾン水による酸化膜の成長速度の変化点に対応する時間程度の処理時間でオゾン水洗浄処理をする工程と、この半導体基板を、該オゾン水によって成長した酸化膜のみを除去する処理時間で希フッ酸によって洗浄処理する工程と、を具備することを特徴とする。

【0009】上記半導体基板の洗浄方法において、オゾン水による酸化膜の成長速度の変化点に対応する時間程度の処理時間でオゾン水洗浄処理をするのは、変化点経過後は酸化膜の成長が遅くなり、さらに時間が経過すると成長が飽和して一定の膜厚になるからである。また、オゾン水によって成長した酸化膜のみを除去する処理時間で希フッ酸によって洗浄処理するのは、この処理時間で半導体基板上のパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できるからである。

【0010】また、上記オゾン水洗浄の処理時間は15秒程度又は15秒以下であることが好ましい。また、上記希フッ酸による洗浄の処理時間は20秒程度又は20秒以下であることが好ましい。

【0011】また、この発明に係る半導体基板の洗浄方法は、半導体基板をオゾン水によって15秒程度又は15秒以下の処理時間で洗浄処理する工程と、この半導体基板を希フッ酸によって20秒程度又は20秒以下の処理時間で洗浄処理する工程と、を具備することを特徴とする。

【0012】オゾン水によって半導体基板を洗浄処理すると、酸化膜が成長するが、その成長する酸化膜の膜厚は、処理開始後15秒程度は急激に成長するが、その後、成長が遅くなり、さらに時間が経過すると成長が飽和して一定の膜厚になる。従って、オゾン水による洗浄処理は15秒程度行えば足りる。また、オゾン水処理に

よって形成された酸化膜を除去する場合も、形成された酸化膜を除去するのに必要な時間を希フッ酸処理すれば足り、その時間は20秒程度である。

【0013】また、上記オゾン水による洗浄処理工程と上記希フッ酸による洗浄処理工程とは交互に複数回行っても良い。これにより、半導体基板上のより多くの汚染を除去することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】この発明の実施の形態による半導体基板の洗浄方法は、シリコン基板をオゾン水によって洗浄処理した後、このシリコン基板を希フッ酸によって洗浄処理することで、シリコン基板上のパーティクルや金属、分子状有機物の汚染を除去するものである。このオゾン水とはオゾンガスを純水に溶解したものである。

【0015】以下、この半導体基板の洗浄方法の詳しい条件について説明する。図1は、5.4ppmのオゾン水によるケミカル酸化膜の膜厚の処理時間依存性を示すもので、処理時間とケミカル酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。すなわち、図1は、シリコン基板の表面を5.4ppmのオゾン水によって洗浄処理した際、このシリコン基板表面に形成されるシリコン酸化膜（ケミカル酸化膜）の膜厚と処理時間との関係を示している。このシリコン酸化膜の膜厚はエリブソメータによって測定したものである。

【0016】図1によると、処理開始から約15秒程度の短時間の内にシリコン酸化膜が急激に成長し、その後は緩やかにシリコン酸化膜の膜厚が増加している。このような酸化膜の成長の傾向はオゾン水の濃度に関係なく見られるものである。また、オゾン水の濃度を高くすると、初期の酸化膜の膜厚の成長速度は濃度の低いオゾン水の場合に比べて速くなる。また、洗浄処理時間を長くすると、オゾン水の濃度にかかわらず、ほぼ同じ膜厚の酸化膜が形成される。また、この酸化膜は、0.5%の希フッ酸による約15秒～20秒の洗浄処理で除去できる。

【0017】以上のことから、シリコン基板を約5ppmのオゾン水によって約15秒間の洗浄処理を行い、その後、このシリコン基板を0.5%の希フッ酸によって約15秒～20秒間の洗浄処理を行うことで、パーティクルや金属、分子状有機物で汚染されたシリコン基板表面にオゾン水による酸化膜を形成し、それをフッ酸で除去すると共にその汚染を除去することができる。尚、オゾン水の洗浄処理時間を約15秒としたのは、オゾン水によってシリコン基板表面にシリコン酸化膜が急激に成長する時間、つまり図1に示すオゾン水による酸化膜の成長速度の変化点に対応する時間Tに多少余裕を持たせた時間が約15秒間だからである。また、フッ酸の洗浄処理時間を約15秒～20秒としたのは、シリコン基板表面にオゾン水によって成長したシリコン酸化膜を希フッ酸によってエッチングするのに最小限必要な時間が約1

5秒～20秒間だからである。

【0018】上記実施の形態によれば、オゾン水によってシリコン基板を洗浄処理すると、酸化膜が成長するが、その成長する酸化膜の膜厚は、処理開始直後に速く成長し、その後、成長が遅くなり、さらに時間が経過すると成長が飽和して一定の膜厚になる。このため、シリコン酸化膜がある一定量成長する時間より長い時間のオゾン水洗浄処理を行う必要はなく、またその意味もない。また、オゾン水処理によって形成された酸化膜を除去する場合も、形成された酸化膜を除去するのに必要な時間を希フッ酸処理すれば良い。そこで、酸化膜の厚さがほぼ一定になる時間以下のオゾン水処理をして、その酸化膜を除去するに足る時間の希フッ酸処理をすれば、シリコン基板上の汚染を酸化膜のエッチングとともに除去できる。

【0019】また、オゾン水による洗浄処理が約15秒間、希フッ酸による洗浄処理が約15秒～20秒間という短い洗浄時間でパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できる。このように洗浄処理時間を短くすることで、オゾン水や希フッ酸の使用量も少なくすることができ、その結果、洗浄コストを低く抑えることができる。

【0020】尚、上記実施の形態では、シリコン基板をオゾン水によって洗浄処理した後、このシリコン基板を希フッ酸によって洗浄処理することとしているが、オゾン水による洗浄処理と希フッ酸による洗浄処理とを交互に複数回繰り返して行うことも可能である。このようにすれば、シリコン基板上のより多くの汚染を除去することができる。

【0021】また、シリコン基板をオゾン水によって洗浄処理した後、このシリコン基板を希フッ酸によって洗浄処理することとしているが、オゾン水処理の前に希フッ酸処理を行うことも可能である。この希フッ酸処理によりオゾン水による洗浄処理前に成長している自然酸化膜や不要な酸化膜を除去できる。

【0022】また、シリコン基板をオゾン水によって洗浄処理した後、このシリコン基板を希フッ酸によって洗浄処理することとしているが、希フッ酸による洗浄処理後に他の種類の洗浄液による処理を行うことも可能である。

【0023】また、シリコン基板を0.5%の希フッ酸によって洗浄処理を行っているが、0.5%に限られず、他の濃度の希フッ酸によって洗浄処理を行うことも可能である。

【0024】また、オゾン水によって洗浄処理した後の洗浄処理に用いる洗浄液は0.5%の希フッ酸を使用しているが、この洗浄液に限られず、塩酸、硝酸などの酸や界面活性剤を希フッ酸と混合した洗浄液を使用することも可能である。塩酸や硝酸などは銅や金などの不純物を除去するのに効果があり、界面活性剤は洗浄液中

に含まれる不純物がシリコン基板表面に付着又は再付着するのを防ぐ効果がある。

【0025】また、オゾン水によって洗浄処理する際のオゾン水の濃度を5ppmとしているが、この濃度に限られず、酸化膜の成長速度の変化点以下又はその近傍の時間を処理時間とすれば他の濃度のオゾン水を用いることも可能である。

【0026】また、オゾン水によって洗浄処理する際のオゾン水にはオゾンガスを純水に溶解したものを用いているが、このオゾン水に塩酸などを混合したものを用い

【0027】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、＊

＊半導体基板をオゾン水によって15秒程度又は15秒以下の処理時間で洗浄処理し、この半導体基板を希フッ酸によって20秒程度又は20秒以下の処理時間で洗浄処理する。したがって、短い洗浄時間で半導体基板上のパーティクル、金属汚染、分子状有機汚染を除去できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】オゾン水によるケミカル酸化膜の膜厚の処理時間依存性を示すもので、処理時間とケミカル酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

T…オゾン水による酸化膜の成長速度の変化点に対応する時間。

【図1】

